

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204485

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C23C 22/56
B05D 5/00
B05D 7/14

(21)Application number : 11-006312

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1999

(72)Inventor : SHIMAKURA TOSHIKI

(54) NONCHROMIUM COATING AGENT FOR METALLIC SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface treating agent for metal having high corrosion resistance and high adhesion so as to prevent the generation of the peeling of a coating film coated thereon even in severe environments.

SOLUTION: This coating agent is the one in which, in an aq. soln. or an aq. dispersed body contg. a resin by the amt. of 0.5 to 200 g/l, a compd. contg. nitrogen atoms having lone electron pairs such as imidazoles triazines, triazols, guanins and guanidines or the like of 0.1 to 20 g/l are contained. Or a compd. contg. nitrogen atoms having lone electron pairs such as imidazoles or the like of 0.1 to 20 g/l into the aq.soln. or the aq. dispersed body contg. the resin by the amt of 0.5 to 200 g/l and a zirconium compd. as zirconium ions of 0.1 to 50 g/l are contained. By the above surface treating agent for metal, metal is subjected to surface treatment. A metallic material is subjected to surface treatment by the above surface treating agent for metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The finishing agent for metals containing one sort of the compound containing the nitrogen atom which has lone-pair electrons, such as imidazole derivatives, triazine, triazoles, guanines, and guanidine, in the water solution or aqueous dispersing element containing the resin of the amount of 0.5 g/l - 200 g/l, or two 0.1 g/l-g [20g/l.] sorts or more.

[Claim 2] The finishing agent for metals which uses 0.1 g/l - 20 g/l and a zirconium compound as zirconium ion, and carries out 0.1 g/l-50 g/l content of the compound containing one sort of the nitrogen atom which has lone-pair electrons, such as imidazole derivatives, triazine, triazoles, guanines, and guanidine, in the water solution or aqueous dispersing element containing the resin of the amount of 0.5 g/l - 200 g/l, or two sorts or more.

[Claim 3] How to carry out surface treatment of the metal by the finishing agent for metals according to claim 1 or 2.

[Claim 4] The metallic material in which surface treatment was carried out by the finishing agent for metals according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the paint surface treatment agent of a metal finishing agent especially aluminum, and alloying aluminum.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, chromium system finishing agents, such as chromate treatment and phosphoric-acid chromate treatment, are applied to the paint surface treatment agent of aluminum, and current is used widely. However, an activity may be restricted especially in the future the toxicity which chromium has, and because of carcinogenic, considering the trend of atmospheric control in recent years. Although there is the approach of carrying out surface treatment of a metal, especially the aluminum with the aqueous constituent which consists of a zirconium compound and a polymer like JP,50-3932,A as a processing agent which does not already contain chromium, in this constituent, sufficient corrosion resistance after paint is not necessarily acquired. Moreover, although the coating agent for aluminum which consists of a polymer chosen from polyacrylic acid and its ester like JP,55-38997,A and a compound chosen from H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 , and H_2SiF_6 is indicated, corrosion resistance after paint sufficient with this constituent is not acquired. Furthermore, although the finishing agent for aluminum which contains in JP,10-102264,A the component chosen from the oxide of $HTiF$, or Ti and Ti and a polymer was indicated, neither the corrosion resistance after paint nor adhesion was necessarily enough, and needed to be improved. Although it becomes JP,9-20984,A from phosphoric-acid ion, Ti compound, and a fluorine compound and the finishing agent for aluminum of pH 1.0-4.5 is opened to it, since pH contains still more harmful fluorine ion by strong acid nature, this system has inconvenient handling, and neither corrosion resistance nor the adhesion after paint is necessarily still more enough. Therefore, a finishing agent which raises corrosion resistance and paint adhesion further was desired. Although the especially acid titanium system processing agent was generally used as a paint surface treatment agent with the aluminum blind, when the painted aluminum blind was put to an environment by which heat and high humidity and humid desiccation like a bath are repeated, there was a problem that exfoliation of a paint film arose.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is offering the finishing agent for metals which has high corrosion resistance and high adhesion which do not produce exfoliation of the paint film painted on it also in the harsh environment.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the finishing agent for metals which carries out 0.1 g/l-20 g/l content of one sort of the compound containing the nitrogen atom which has lone-pair electrons, such as imidazole derivatives, triazine, triazoles, guanines, and guanidine, in the water solution or aqueous dispersing element containing the resin of the amount of 0.5 g/l - 200 g/l, or the two sorts or more. Furthermore, this invention relates one sort of the compound containing the nitrogen atom which has lone-pair electrons, such as imidazole derivatives, triazine, triazoles, guanines, and guanidine, in the water solution or aqueous

dispersing element containing the resin of the amount of 0.5 g/l - 200 g/l, or two sorts or more in 0.1 g/l - 20 g/l and a zirconium compound to the finishing agent for metals which considers as zirconium ion and carries out 0.1 g/l-50 g/l content. Moreover, this invention relates to the approach of carrying out surface treatment of the metal by the above-mentioned finishing agent for metals. Furthermore, this invention relates to the metallic material in which surface treatment was carried out by the above-mentioned finishing agent for metals again.

[0005] Thus, while giving high corrosion resistance to a metal by applying the finishing agent of this invention obtained to a surface of metal as a paint surface treatment agent, the outstanding adhesion with the paint film applied on it can be given.

[0006]

[Embodiment of the Invention] This invention relates to the water finishing agent for metals characterized by including a zirconium compound in one sort, two sorts or more, or these containing the nitrogen atom which has lone-pair electrons, such as imidazole derivatives, triazine, triazoles, guanines, and guanidine, in the water solution or aqueosity dispersing element of resin of a compound (it may be written as the compound which contains a nitrogen atom with lone-pair electrons, such as triazoles, hereafter) further. The aqueosity dispersing element dissolved or stabilized in water by the resin which can be used by this invention, For example, as long as it is resin which can form an emulsion and suspension and can form a paint film, what kind of thing may be used. For example, the ester of the polyacrylic acid with which some of polyacrylic acid and polyacrylic acid [at least] were esterified The water solution or aqueosity dispersing element of at least one sort of resin chosen from the group which consists of polyolefine system resin, polyurethane system resin, acrylic resin, polyester system resin, and epoxy system resin can be illustrated. Desirable resin is ester of the polyacrylic acid with which some of polyacrylic acid and polyacrylic acid [at least] were esterified.

[0007] the inside of the finishing agent for metals of this invention, and resin -- 0.5g/l- it is contained 2 g/l-50 g/l preferably 200 g/l. The coat thickness when applying, when there were few contents of resin than 0.5 g/l becomes thin, and sufficient corrosion resistance is not acquired. If the content of resin exceeds 200 g/l, gelation will be produced and the storage stability as a solution or an aqueosity dispersing element will fall.

[0008] imidazole which the thing meltable in water of the imidazole derivatives which can be used for this invention is desirable, and can use each following, 2-methylimidazole, 4-methylimidazole, a 4-methyl-5-(hydroxymethyl) methyl imidazole, The 2-amino -4, 5-dicyano imidazole, an imidazole -4, 5-dicarboxylic acid, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-heptadecylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazole, 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole, 1-aminoethyl-2-methylimidazole, 1-(cyano ethylamino ethyl)- 2-methylimidazole, N-[2-(2-methyl-1-imidazolyl) ethyl] urea, 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole, 1-cyanoethyl-2-methyl-imidazole-trimellitate, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazoletrimellitate, 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole trimellitate, 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole trimellitate, 2, 4-diamino -6 -(2-methyl-imidazolyl)- Ethyl-1,3,5-triazine, 2, 4-diamino -6 -(2-undecyl-1-imidazolyl ethyl)- 1,3,5-triazine, 2, 4-diamino -6 -(2-ethyl-4-methyl-1-imidazolyl ethyl)- 1,3,5-triazine, 1-dodecyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium chloride, -screw (2-methyl-1-imidazolyl ethyl) urea, and N,N, N'-(2-methyl-1-imidazolyl ethyl) adipamide, [N, and] 2,4-dialkylimidazole-5-dithiocarboxylic acid, 1,3-dibenzyl-2-methylimidazolium chloride, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, the 2-phenyl -4, 5-screw (hydroxymethyl) imidazole, The 1-cyano ethyl-2-phenyl -4, 5-screw (cyanoethoxy methyl) imidazole, A 2-methylimidazole isocyanuric acid addition product, a 2-phenylimidazole isocyanuric acid addition product, 2, 4-diamino -6 -(2-methyl-1-imidazolyl ethyl)- A 1,3,5-triazine isocyanuric acid addition product, a 2-alkyl-4-formyl imidazole, 2, 4-dialkyl-5-formyl imidazole.

[0009] : which the thing meltable in water of the triazine which can be used for this invention is desirable, and can use each following -- 1, 2, 3-triazine, 1 and 2, 4-triazine, 1,3,5-triazine, and 1,3,5-triazine tricarboxylic acid.

[0010] : for which triazoles can use each following -- 1, 2, 3-triazole, 1 and 2, 5-triazole, 1 and 2,

4-triazole, 1 and 3, and 4-triazole.

[0011] Guanines are :guanine (2-amino-6-oxypurine) which can use each following, a guanine deoxyriboside, a guanine deoxyriboside phosphoric acid, and a guanine riboside.

[0012] Guanidine is :guanidine which can use each following, guanidinoacetic acid, guanidino ethyl carbonate ester, a dl-2-guanidino propionic acid, aminoguanidine, guanylthiouria, guanylurea, and guanyl toluene. The compound containing a nitrogen atom with lone-pair electrons, such as the above-mentioned imidazole derivatives, can be used as independent or two or more sorts of mixture among the finishing agent for metals of this invention.

[0013] the compound containing the nitrogen atom which has lone-pair electrons, such as imidazole derivatives, among the finishing agent for metals of this invention -- 0.1g/l- it is contained 1 g/l-10 g/l preferably 20 g/l. If the loadings of the compound containing a nitrogen atom with lone-pair electrons, such as imidazole derivatives, become less than 0.1 g/l, the effectiveness of corrosion-resistant improvement will be lost, and if l. is exceeded in 20g /, corrosion resistance and the paint adhesion effectiveness will be saturated and it will become uneconomical.

[0014] The thing of a zirconium compound meltable in water is desirable, and it can illustrate carbonic acid zirconyl ammonium, zircon ammonium fluoride, a zircon potassium fluoride, a zircon sodium fluoride, zircon fluoric acid, etc. as a zirconium compound which can be used by this invention. a zirconium compound -- as the inside of the finishing agent for metals, and zirconium ion -- 0.1g/l- it is contained 2 g/l-10 g/l preferably 50 g/l. If there is less zirconium ion than 0.1 g/l, corrosion resistance will become inadequate, if 50 g/l is exceeded, a solution or a dispersing element will be made to gel and storage stability will be fallen.

[0015] The corrosion-resistant improvement device of the metal by the finishing agent of this invention is considered as follows. The layer of a zirconium dioxide or zirconium hydroxide is considered that it is formed in a surface of metal and a resin coat is further formed on it by applying the finishing agent of this invention to a metal especially aluminum, or its alloy front face. This zirconium layer and a resin coat have not dissociated clearly, and it is thought that a zirconium serves as a cross linking agent of resin, promotes hardening of a resin coat, and is raising corrosion resistance. When compounds, such as imidazole derivatives, exist here, the nitrogen atom of those compounds thinks that it sticks to a metal especially aluminum, or its alloy front face easily since it has the lone-pair electrons, and is ****. Therefore, it is thought that corrosion resistance improves further because imidazole derivatives etc. stick to the metal base exposed to the defective part of a zirconium layer. Moreover, it is thought that the adhesion of a paint film is raised in the compound containing a nitrogen atom with lone-pair electrons, such as imidazole derivatives which are the organic substance, existing in a metal / paint film interface. Therefore, it is thought that both corrosion resistance and adhesion improve.

[0016] Moreover, the component of further others may be blended with the finishing agent concerning this invention. For example, a pigment, a surfactant, a silane coupling agent, etc. can be mentioned. As the above-mentioned pigment, inorganic pigments, such as titanium oxide (TiO₂), a zinc oxide (ZnO), a zirconium dioxide (ZrO), a calcium carbonate (CaCO₃), a barium sulfate (BaSO₄), an alumina (aluminum 2O₃), kaolin clay, carbon black, and an iron oxide (Fe 2O₃, Fe₃O₄), various color pigments, such as an organic pigment, etc. can be used, for example.

[0017] As the above-mentioned silane coupling agent, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypopyltrimetoxysilane, gamma-methacryloxypopyl triethoxysilane, N-[2-(vinylbenzylamino)ethyl]-3-aminopropyl trimethoxysilane, etc. can be mentioned, for example.

[0018] A solvent may be used for the finishing agent of this invention, in order to raise the film formation nature of resin and to form a more uniform and smooth paint film. If it is generally used in coatings as a solvent, it is not limited especially, for example, the thing of an alcoholic system, a ketone system, an ester system, and an ether system etc. can be mentioned.

[0019] The approach of applying the finishing agent for metals of this invention to a surface of metal may be the approach of applying the finishing agent of this invention to the degreased metal, being an approach of heating and drying a coated object by hot blast after spreading,

heating a coated object beforehand, applying the finishing agent of this invention after that at the time of heat, and drying using remaining heat. the temperature of the above-mentioned heating - the above -- even if it is which approach, it is 50-250 degrees C. Membrane formation nature with it is not obtained as it is less than 50 degrees C, but corrosion resistance and paint adhesion run short, and corrosion resistance and paint adhesion are reduced. [the slow vapor rate of moisture and] [sufficient] If it exceeds 250 degrees C, since the pyrolysis of resin etc. will arise on the other hand, corrosion resistance and paint adhesion fall.

[0020] As for the coating weight of a finishing agent, it is desirable to make it become two or more 1 mg/m after desiccation. Corrosion resistance and paint adhesion fall that coating weight is less than two 1 mg/m. However, if the coating weight after desiccation exceeds 5 g/m², as a paint surface treatment agent, it is uneconomical. They are 5 mg/m² - 2 g/m² preferably. In the above-mentioned processing agent, especially the method of application is not limited but can be applied by the roll coat generally used, the air spray, the airless spray, flow coating, immersion, etc.

[0021]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to more concrete and a detail.

Example As 1 polyacrylic resin, "JURIMA AC-10L" (Nippon Junyaku make) was dissolved in pure water so that it might become the concentration of 2.5 g/l about 5.0 g/l and an imidazole, and the finishing agent of this invention was obtained. To the aluminum plate (5082 material) which carried out cleaning washing (50 degrees C for 2 minutes) of this finishing agent with the cleaning agent "the surfboard cleaner 53" (Nippon Paint Co., Ltd. make), it applied and dried using bar coating-machine #5 so that the desiccation posterior matter amount of adhesion after drying for 2 minutes at 80 degrees C might serve as 25 mg/m². Acrylic lacquer ("A-55"; Nippon Paint Co., Ltd. make) was applied by bar coating-machine #28 so that it might become with 5 micrometers of film pressure, and it was baked on the above-mentioned aluminum plate which carried out surface treatment by the finishing agent for 40 seconds at 240 degrees C, and it dried.

[0022] Length and the squares of each ten width were put into the above-mentioned aluminum plate which carried out finishing paint at intervals of 1mm by the cutter, and it applied to the CASS test for 48 hours (based on JIS H 8681, 5.1-5.7). Tape exfoliation of the squares part after a CASS test was carried out, and the survival rate (%) of the non-exfoliating section estimated corrosion resistance and adhesion. After the storage stability of the finishing agent prepared above independently saved the finishing agent for three months at the 40-degree C incubator, it shook by hand whether the processing agent would gel, and checked it. The assessment result of corrosion resistance and adhesion, and storage stability was shown in a table 1.

[0023] Paint surface treatment of the finishing agent was prepared and carried out like the example 1 except having changed, as the class of compound containing a nitrogen atom with lone-pair electrons, such as a class of two to example 14 resin, a content, and imidazole derivatives, a content, and the coat coating weight on the front face of aluminum were indicated to a table 1 (however, 3000 ppm of gamma-aminopropyl methoxysilane having been further added among the finishing agent to the finishing agent of an example 4). Top coat was given to the aluminum which carried out the surface treatment agent like the example 1, and corrosion resistance and adhesion were similarly evaluated to it (however, only the example 4 carried out the CASS test for 72 hours). The result was shown in a table 1 with the storage stability of a finishing agent.

[0024] Example of a comparison The finishing agent was prepared like the example 1 except having changed the loadings of one imidazole into a table 1 like a publication. After being painted and burned on the aluminum plate like the example 1 and drying this, it evaluated like the example 1.

[0025] Example of a comparison The finishing agent was prepared like the example 5 except having changed the loadings of 2 acrylic resin and an imidazole, and coat coating weight into a table 1 like a publication. After being painted and burned on the aluminum plate like the example 1 and drying this, it evaluated like the example 1. A combination presentation and assessment

result of the examples 1 and 2 of a comparison were shown in a table 1.

[0026] Example As 15 polyacrylic resin, it dissolved in pure water and the finishing agent of this invention was obtained so that it might become the concentration of 2.5 g/l about an imidazole further 5.0 g/l as "JIRUKOZORU AC-7" (the 1 rare element company make) zirconium ion considering "JURIMA AC-10L" (Nippon Junyaku make) as 5.0 g/l and carbonic acid zirconyl ammonium. To the aluminum plate (5082 material) which carried out cleaning washing (50 degrees C for 2 minutes) of this finishing agent with the cleaning agent "a surfboard cleaner" (Nippon Paint Co., Ltd. make), it applied and dried using bar coating-machine #5 so that the desiccation posterior matter amount of adhesion after drying for 2 minutes at 80 degrees C might serve as 25 mg/m² (6.5 mg/m² as zirconium coating weight). Acrylic lacquer ("A-55"; Nippon Paint Co., Ltd. make) was applied by bar coating-machine #28 so that it might become with 5 micrometers of thickness, and it was baked on the above-mentioned aluminum plate which carried out surface treatment by the finishing agent for 40 seconds at 240 degrees C, and it dried.

[0027] Length and the squares of each ten width were put into the above-mentioned aluminum plate which carried out finishing paint at intervals of 1mm by the cutter, and it applied to the CASS test for 72 hours (based on JIS H 8681, 5.1-5.7). Tape exfoliation of the squares part after a CASS test was carried out, and the survival rate (%) of the non-exfoliating section estimated corrosion resistance and adhesion. Storage stability of a finishing agent was independently performed like the example 1. The assessment result of corrosion resistance and adhesion, and storage stability was shown in a table 2.

[0028] Paint surface treatment of the finishing agent was prepared and carried out like the example 15 except having changed, as the class of compound containing a nitrogen atom with lone-pair electrons, such as a class of 16 to example 23 resin, a content, and imidazole derivatives, a content, and the coat coating weight on the front face of aluminum were indicated to a table 2 (however, 3000 ppm of gamma-aminopropyl methoxysilane having been further added among the finishing agent to the finishing agent of an example 18). Top coat was given to the aluminum which carried out the surface treatment agent like the example 15, and corrosion resistance and adhesion were similarly evaluated to it (however, only the example 18 carried out the CASS test for 144 hours). The result was shown in a table 2 with the storage stability of a finishing agent.

[0029] Example of a comparison The finishing agent was prepared like the example 15 except having changed the loadings of 3 polyacrylic acid and an imidazole, as shown in a table 2. After being painted and burned on the aluminum plate like the example 15 and drying this, it evaluated like the example 15.

[0030] Example of a comparison When the loadings of 4 acrylic resin, carbonic acid zirconyl ammonium, and an imidazole were carried out as shown in a table 2, and the finishing agent was prepared, this compound was gelled before the activity.

[0031] Example of a comparison The finishing agent was prepared like the example 15 except having changed the loadings of 5, 6 polyacrylic acid, and carbonic acid zirconyl ammonium, and coat coating weight, as shown in a table 2. After being painted and burned on the aluminum plate like the example 15 and drying this, it evaluated like the example 15.

[0032] Example of a comparison The compound containing a nitrogen atom with lone-pair electrons, such as 7 zirconium compounds and imidazole derivatives, was not used, but only titanium hydrogen fluoride was mixed with polyacrylic acid as shown in a table 2, and the finishing agent was prepared. In the case of this finishing agent, after the aluminum plate was immersed for 5 seconds for adjusting pH to 3.5, it dried for 2 minutes at 80 degrees C. Finishing paint was carried out like the example 15 besides.

[0033] A combination presentation and assessment result of the examples 3-7 of a comparison were shown in a table 2. The resin in the used table is :polyacrylic acid: "JURIMA AC-10L" (Nippon Junyaku make) which is as follows.

Acrylic resin : "EM1220" (Nippon Paint Co., Ltd. make)

Urethane system resin : "BONTAITA HUX-320" (the Asahi electrification company make)

Olefin system resin : "PC-2200" (the Akinaga chemistry company make)

Epoxy system resin : "epiysol 8500" (Showa High Polymer Co., Ltd. make)

Polyester system resin : "PESUREJIN A-124G" (the Takamatsu fats-and-oils company make)

[0034]

[A table 1]

	水性樹脂		イミダゾール化合物等 ³⁾		pH	皮膜付着量 (mg/m ²)	貯蔵安定性	キヤス試験結果 残存率 (%)
	種類	g/l	種類	g/l				
1	ポリアクリル酸	5.0	イミダゾール	2.5	4.0	25	良好	98
2	"	180	"	15	2.8	1000	良好	95
3	"	0.7	"	0.15	4.5	65	良好	92
4	"	5.0	" ²⁾	2.5	4.0	27	良好	94
5	アルリル系樹脂	50	2-メチルイミダゾール	5	8.0	780	良好	91
6	ウレタン/オレフィン ¹⁾	10	4-メチルイミダゾール	2.5	8.4	156	良好	96
7	エポキシ樹脂	5	* 1	5	8.5	78	良好	92
8	ポリエステル系	10	* 2	5	8.2	156	良好	94
9	ポリアクリル酸	5.0	1-ビニルイミダゾール	2.5	4.0	25	良好	98
10	"	20	1,2,3-トリアジン	5.0	2.9	252	良好	95
11	"	50	1,2,3-トリアゾール	5.0	2.8	650	良好	95
12	"	20	グアニン	5.0	2.9	215	良好	96
13	"	10	グアニジン	2.5	3.5	156	良好	97
14	"	5.0	アセトアミジン	2.5	4.0	30	良好	98
比較例 1	ポリアクリル酸	5.0	イミダゾール	0.05	4.0	25	良好	43
比較例 2	アクリル系樹脂	5.0	"	0.05	8.0	25	良好	32

実施例

比較例

1) ポリウレタン系樹脂/ポリオレフィン系樹脂=1/1、

2) γ-アミノプロピルメトキシシランを3000ppm添加

3) 孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物

* 1 : 4-メチル-5-(ヒドロキシメチル)イミダゾール、

* 2 : 2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール

[0035]

[A table 2]

	水性樹脂		Zr化合物		イミダゾール化合物等		pH	皮膜付着量 (mg/m ²)	Zr付着量 (mg/m ²)	貯蔵 安定性	キヤス試験結果 残存率(%)
	種類	g/l	種類	g/l ^o	種類	g/l					
実施例	15	ポリアクリル酸	5.0	(CO ₂)ZrO(NH ₂) ₂	イミダゾール	2.5	8.0	25	6.5	良好	95
	16	"	180	"	"	15	7.2	1000	0.1	良好	90
	17	"	0.7	"	"	0.15	8.5	65	58	良好	92
	18	"	5.0	"	" ²⁾	2.5	8.2	27	6.5	良好	98
	19	アクリル系樹脂	50	"	2-イミダゾール	5	7.6	780	10	良好	94
	20	ウレタン/ポリエステル系 ¹⁾	10	(NH ₄)ZrF ₆	4-イミダゾール	2.5	8.5	156	6.8	良好	90
	21	エポキシ系	5	"	*1	5	8.6	78	6.7	良好	85
	22	ポリエステル系	10	"	*2	5	8.3	156	6.8	良好	92
	23	ポリアクリル酸	1.6	H ₂ ZrF ₆	*3	2.5	3.2	25	4.5	良好	94
	24	"	5.0	(CO ₂)ZrO(NH ₂) ₂	1-イミダゾール	2.5	8.0	31	6.5	良好	98
	25	"	20	"	1,2,3-トリジン	5.0	7.5	260	10	良好	96
	26	"	50	"	1,2,3-トリジン	5.0	7.3	650	6.8	良好	94
	27	"	20	"	グアニン	5.0	7.5	220	6.7	良好	96
	28	"	10	"	グアニジン	2.5	8.0	160	6.6	良好	98
比較例	29	"	5.0	"	アセトアミジン	2.5	8.0	35	6.5	良好	94
	3	ポリアクリル酸	1.6	(CO ₂)ZrO(NH ₂) ₂	イミダゾール	0.05	8.0	25	6.3	良好	45
	4	"	250	"	"	2.5	7.1	—	—	ゲル化	—
	5	"	0.3	"	"	2.5	8.3	10	6.5	良好	48
	6	"	1.6	"	"	2.5	8.0	6.2	0.05	良好	27
	7	"	1.6	H ₂ TiF ₆	—	0	3.5	25	3.2 ^a	良好	43

1) ポリウレタン系樹脂/ポリオレフィン系樹脂=1/1、
2) アミノプロピルメチルジシランを3000ppm添加

3) チタン付着量

4) ジリコニウムイオンとしての含有量

*1 : 4-メチル-5-(ヒドロキシメチル)イミダゾール、
*2 : 2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール、
*3 : イミダゾール-4,5-ジカルボン酸

Zr付着量：蛍光X線により測定

[0036]

[Effect of the Invention] The finishing agent for metals of this invention has the corrosion resistance of the metal after the paint which is what does not contain chromium at all, and was superior to the conventional non chroming agent, and paint adhesion. It is especially suitable as a paint surface treatment agent of aluminum and an aluminium alloy, for example, an aluminum blind.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-204485
(P2000-204485A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコト* (参考)
C 2 3 C 22/56		C 2 3 C 22/56	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	K 4 K 0 2 6
7/14	1 0 1	7/14	1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-6312

(22) 出願日 平成11年1月13日 (1999.1.13)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 島倉 俊明

東京都品川区南品川4-1-15 日本ペイント株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

Fターム(参考) 4D075 CA13 CA33 DB07 EA13 EA60

4K026 AA09 BA01 BB06 BB08 CA16

CA18 CA37 CA39 DA15

(54) 【発明の名称】 金属表面用ノンクロムコーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 過酷な環境においてもその上に塗装された塗膜の剥離を生じないような高耐食性および高密着性を有する金属用表面処理剤を提供する。

【解決手段】 0.5 g/l ~ 200 g/l の量の樹脂を含む水溶液または水性分散体にイミダゾール類、トリアジン類、トリアゾール類、グアニン類、グアニジン類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物を0.1 g/l ~ 20 g/l 含有する金属用表面処理剤。0.5 g/l ~ 200 g/l の量の樹脂を含む水溶液または水性分散体上記イミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物を0.1 g/l ~ 20 g/l およびジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.1 g/l ~ 50 g/l 含有する金属用表面処理剤。上記の金属用表面処理剤により金属を表面処理する方法。上記の金属用表面処理剤により表面処理された金属材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.5 g/l～200 g/lの量の樹脂を含む水溶液または水性分散体にイミダゾール類、トリアジン類、トリアゾール類、グアニン類、グアニジン類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物の1種または2種以上を0.1 g/l～20 g/l含有する金属用表面処理剤。

【請求項2】 0.5 g/l～200 g/lの量の樹脂を含む水溶液または水性分散体にイミダゾール類、トリアジン類、トリアゾール類、グアニン類、グアニジン類等の孤立電子対を持つ窒素原子の1種または2種以上を含有する化合物を0.1 g/l～20 g/lおよびジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.1 g/l～50 g/l含有する金属用表面処理剤。

【請求項3】 請求項1または2に記載の金属用表面処理剤により金属を表面処理する方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の金属用表面処理剤により表面処理された金属材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属の表面処理剤、特にアルミニウムおよび合金化アルミニウムの塗装下地処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルミニウムの塗装下地処理剤にはクロメート処理やリン酸クロメート処理等のクロム系表面処理剤が適用されてきており、現在でも広く使用されている。しかし、近年の環境規制の動向からすると、クロムの有する毒性、特に発癌性のために将来的に使用が制限される可能性がある。すでにクロムを含まない処理剤として、特開昭50-3932号公報のようにジルコニウム化合物と重合体からなる水性組成物で、金属、特にアルミニウムを表面処理する方法があるが、この組成物では必ずしも十分な塗装後耐食性が得られない。また、特開昭55-38997号公報のようにポリアクリル酸およびそのエステルから選ばれる重合体と H_2ZrF_6 、 H_2TiF_6 、 H_2SiF_6 から選ばれる化合物からなるアルミニウム用コーティング剤が開示されているが、この組成物でも十分な塗装後耐食性が得られない。更に特開平10-102264号公報には $HTiF$ または Ti 、 Ti の酸化物から選ばれる成分と重合体を含むアルミニウム用表面処理剤が開示されているが、塗装後耐食性や密着性は必ずしも十分ではなく改善が必要であった。特開平9-20984号公報には、リン酸イオンと Ti 化合物、フッ素化合物からなり $pH1.0\sim4.5$ のアルミニウム用表面処理剤が公開されているが、この系は pH が強酸性で更に有害なフッ素イオンを含むことから取り扱いが不便であり、更に耐食性や塗装後密着性は必ずしも十分ではない。したがって、更に耐食性や塗装密着性を向上させる表面処理剤が望まれていた。特に

アルミニウムブラインドでは塗装下地処理剤として酸性のチタン系処理剤が一般に使用されているが、塗装したアルミニウムブラインドを浴室のような高温多湿や湿潤乾燥が繰り返されるような環境に曝すと、塗膜の剥離が生じるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、過酷な環境においてもその上に塗装された塗膜の剥離を生じないような高耐食性および高密着性を有する金属用表面処理剤を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、0.5 g/l～200 g/lの量の樹脂を含む水溶液または水性分散体にイミダゾール類、トリアジン類、トリアゾール類、グアニン類、グアニジン類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物の1種または2種以上を0.1 g/l～20 g/l含有する金属用表面処理剤に関する。更に本発明は、0.5 g/l～200 g/lの量の樹脂を含む水溶液または水性分散体にイミダゾール類、トリアジン類、トリアゾール類、グアニン類、グアニジン類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物の1種または2種以上を0.1 g/l～20 g/lおよびジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.1 g/l～50 g/l含有する金属用表面処理剤に関する。また本発明は、上記の金属用表面処理剤により金属を表面処理する方法に関する。更にまた、本発明は、上記の金属用表面処理剤により表面処理された金属材料に関する。

【0005】このようにして得られる本発明の表面処理剤を金属表面に塗装下地処理剤として塗布することにより、金属に高耐食性を付与するとともに、その上に塗布された塗膜との優れた密着性を付与することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、樹脂の水溶液または水性分散体に、イミダゾール類、トリアジン類、トリアゾール類、グアニン類、グアニジン類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物（以下、トリアゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物と略記することもある）の1種または2種以上またはこれらに更にジルコニウム化合物を含むことを特徴とする水性の金属用表面処理剤に関する。本発明で用いることのできる樹脂は、水に溶解または安定した水性分散体、例えばエマルジョンやサスペンションを形成し塗膜を形成することのできる樹脂であればどのようなものでもよく、例えばポリアクリル酸およびポリアクリル酸の少なくとも一部がエステル化されたポリアクリル酸のエステル類、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂の水溶液または水性分散体が例示できる。好ましい樹脂はポリアクリル酸およびポリアクリル酸の少なくとも一部がエステル化され

たポリアクリル酸のエステル類である。

【0007】本発明の金属用表面処理剤中、樹脂は0.5g/1~200g/1、好ましくは2g/1~50g/1含まれる。樹脂の含有量が0.5g/1より少ないと塗布したときの皮膜厚が薄くなり、十分な耐食性が得られない。樹脂の含有量が200g/1を越えると、ゲル化を生じるなどして溶液または水性分散体としての貯蔵安定性が低下する。

【0008】本発明に使用できるイミダゾール類は水に可溶のものが好ましく、以下のものをいずれも使用することができる：イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-5-(ヒドロキシメチル)メチルイミダゾール、2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(シアノエチルアミノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]尿素、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、2,4-ジアミノ-6-(2-メチルイミダゾリル)-エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2-ウンデシル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2-エチル-4-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、N,N'-ビス(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)尿素、N,N'-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)アジパミド、2,4-ジアルキルイミダゾール-5-ジチオカルボン酸、1,3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロライド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ビス(ヒドロキシメチル)イミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ビス(シアノエトキシメチル)イミダゾール、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-アルキル-4-フォルミルイミダゾール、2,4-ジアルキル-5-フォルミルイミダゾール。

【0009】本発明に使用できるトリアジン類は水に可

溶のものが好ましく、以下のものをいずれも使用することができる：1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリアジントリカルボン酸。

【0010】トリアゾール類は以下のものをいずれも使用することができる：1,2,3-トリアゾール、1,2,5-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,3,4-トリアゾール。

【0011】グアニン類は以下のものをいずれも使用することができる：グアニン(2-アミノ-6-オキシプリン)、グアニンデオキシリボシド、グアニンデオキシリボシドリル酸、グアニンリボシド。

【0012】グアニジン類は以下のものをいずれも使用することができる：グアニジン、グアニジノ酢酸、グアニジノ炭酸エチルエステル、d1-2-グアニジノプロピオン酸、アミノグアニジン、グアニルチオ尿素、グアニル尿素、グアニルトルエン。上記イミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物は、本発明の金属用表面処理剤中、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0013】本発明の金属用表面処理剤中、イミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物は0.1g/1~20g/1、好ましくは1g/1~10g/1含まれる。イミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物の配合量が0.1g/1より少なくなると耐食性向上の効果がなくなり、20g/1を越えると耐食性や塗装密着性効果が飽和し不経済となる。

【0014】ジルコニウム化合物は水に可溶のものが好ましく、本発明で使用できるジルコニウム化合物として、炭酸ジルコニルアンモニウム、ジルコンフッ化アンモニウム、ジルコンフッ化カリウム、ジルコンフッ化ナトリウム、ジルコンフッ酸等が例示できる。ジルコニウム化合物は金属用表面処理剤中、ジルコニウムイオンとして0.1g/1~50g/1、好ましくは2g/1~10g/1含まれる。ジルコニウムイオンが0.1g/1より少ないと耐食性が不十分となり、50g/1を越えると溶液または分散体をゲル化させたりして貯蔵安定性を低下する。

【0015】本発明の表面処理剤による金属の耐食性向上機構は次のように考えられる。本発明の表面処理剤を、金属、特にアルミニウムまたはその合金表面に塗布することにより、酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムの層が金属表面に形成され、更にその上に樹脂皮膜が形成されると考えられる。このジルコニウム層と樹脂皮膜が明瞭に分離しているのではなく、ジルコニウムは樹脂の架橋剤となり、樹脂皮膜の硬化を促進して耐食性を向上させていると考えられる。ここでイミダゾール類等の化合物が存在すると、それらの化合物の窒素原子は孤立電子対を有しているために、金属、特にアルミニ

ウムまたはその合金表面に容易に吸着すると考えられる。したがって、ジルコニウム層の欠陥部に露出している金属素地にイミダゾール類等が吸着することで耐食性が更に向上するものと考えられる。また、有機物であるイミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物が金属/塗膜界面に存在することで塗膜の密着性を向上させているとも考えられる。そのために耐食性と密着性がともに向上するものと思われる。

【0016】また、本発明に係る表面処理剤には、更には他の成分が配合されていてもよい。例えば、顔料、界面活性剤、シランカップリング剤等を挙げることができる。上記顔料としては、例えば酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、アルミナ(Al_2O_3)、カオリンクレー、カーボンブラック、酸化鉄(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)等の無機顔料や、有機顔料等の各種着色顔料等を用いることができる。

【0017】上記シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0018】本発明の表面処理剤には、樹脂の造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために、溶剤を用いてもよい。溶剤としては、塗料に一般的に用いられるものであれば、特に限定されず、例えばアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のものを挙げることができる。

【0019】金属表面に本発明の金属用表面処理剤を塗布する方法は、脱脂した金属に本発明の表面処理剤を塗布し、塗布後に被塗物を熱風で加熱し乾燥させる方法であってもよく、予め被塗物を加熱し、その後本発明の表面処理剤を熱時塗布し、余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。上記加熱の温度は、上記いずれの方法であっても、50~250℃である。50℃未満であると水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られず耐食性や塗装密着性が不足し、耐食性や塗装密着性を低下させる。一方250℃を超えると、樹脂の熱分解等が生じるので、耐食性や塗装密着性が低下する。

【0020】表面処理剤の付着量は、乾燥後1mg/m²以上となるようにするのが好ましい。付着量が1mg/m²未満であると耐食性や塗装密着性が低下する。しかし、乾燥後の付着量が5g/m²を超えると塗装下地処理剤としては不経済である。好ましくは5mg/m²~2g/m²である。上記処理剤においては、塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアースプレー、エアースプレー、流し塗り、浸漬等によって塗布することができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的、詳細に説明する。

実施例 1

ポリアクリル酸樹脂として「ジュリマーAC-10L」(日本純薬社製)を5.0g/lおよびイミダゾールを2.5g/lの濃度となるように純水に溶解して本発明の表面処理剤を得た。この表面処理剤を、洗浄剤「サーフクリーナー53」(日本ペイント社製)で脱脂洗浄(50℃で2分間)したアルミニウム板(5082材)に、80℃で2分間乾燥した後の乾燥後付着量が25mg/m²となるようにパーコーター#5を用いて塗布し、乾燥した。表面処理剤で下地処理した上記アルミニウム板にアクリル系塗料(「A-55」;日本ペイント社製)を膜圧5μmとなるようにパーコーター#28で塗布し、240℃で40秒焼付け乾燥した。

【0022】上塗り塗装した上記アルミニウム板に、カッターで1mm間隔で縦および横それぞれ10個の碁盤目を入れ、48時間キャス試験にかけた(JIS H 8681、5.1~5.7に準拠)。キャス試験後碁盤目部分をテープ剥離し、耐食性および密着性を非剥離部の残存率(%)で評価した。別に上記で調製した表面処理剤の貯蔵安定性は、表面処理剤を40℃のインキュベータに3ヶ月間保存した後に処理剤がゲル化しているか否かを手で振って確認した。耐食性および密着性と貯蔵安定性の評価結果を表1に示した。

【0023】実施例2~14

樹脂の種類と含有量およびイミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物の種類と含有量、およびアルミニウム表面への皮膜付着量を表1に記載したように変更した(ただし、実施例4の表面処理剤には更にγ-アミノプロピルトリメトキシシランを表面処理剤中3000ppm添加した)以外は実施例1と同様にして、表面処理剤を調製し、塗装下地処理した。下地処理したアルミニウムに、実施例1と同様にして上塗り塗料を施し、同様にして耐食性および密着性を評価した(ただし、実施例4のみキャス試験を72時間実施した)。その結果を表面処理剤の貯蔵安定性ととも表1に示した。

【0024】比較例 1

イミダゾールの配合量を表1に記載のように変更した以外は実施例1と同様にして表面処理剤を調製した。これを実施例1と同様にアルミニウム板に塗装し、焼き付け乾燥した後、実施例1と同様にして評価を行った。

【0025】比較例 2

アクリル系樹脂およびイミダゾールの配合量、および皮膜付着量を表1に記載のように変更した以外は実施例5と同様にして表面処理剤を調製した。これを実施例1と同様にアルミニウム板に塗装し、焼き付け乾燥した後、実施例1と同様にして評価を行った。比較例1および2

の配合組成および評価結果を表1に示した。

【0026】実施例 15

ポリアクリル酸樹脂として「ジュリマーAC-10L」(日本純薬社製)を5.0g/l、炭酸ジルコニウムモノウムとして「ジルコゾールAC-7」(第1稀元素社製)ジルコニウムイオンとして5.0g/l、更にイミダゾールを2.5g/lの濃度となるように純水に溶解して本発明の表面処理剤を得た。この表面処理剤を、洗浄剤「サーフクリーナー」(日本ペイント社製)で脱脂洗浄(50℃で2分間)したアルミニウム板(5082材)に、80℃で2分間乾燥した後の乾燥後付着量が25mg/m²(ジルコニウム付着量として6.5mg/m²)となるようにパーコーター#5を用いて塗布し、乾燥した。表面処理剤で下地処理した上記アルミニウム板にアクリル系塗料(「A-55」;日本ペイント社製)を膜厚5μmとなるようにパーコーター#28で塗布し、240℃で40秒焼付け乾燥した。

【0027】上塗り塗装した上記アルミニウム板に、カッターで1mm間隔で縦および横それぞれ10個の基盤目を入れ、72時間キヤス試験にかけた(JIS H8681、5.1~5.7に準拠)。キヤス試験後基盤目部分をテープ剥離し、耐食性および密着性を非剥離部の残存率(%)で評価した。別に表面処理剤の貯蔵安定性を実施例1と同様にして行った。耐食性および密着性と貯蔵安定性の評価結果を表2に示した。

【0028】実施例 16~23

樹脂の種類と含有量およびイミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物の種類と含有量、およびアルミニウム表面への皮膜付着量を表2に記載したように変更した(ただし、実施例18の表面処理剤には更にγ-アミノプロピルメトキシシランを表面処理剤中3000ppm添加した)以外は実施例15と同様にして、表面処理剤を調製し、塗装下地処理した。下地処理したアルミニウムに、実施例15と同様にして上塗り塗料を施し、同様にして耐食性および密着性を評価した(ただし、実施例18のみキヤス試験を144時間実施した)。その結果を表面処理剤の貯蔵安定性ととも表2に示した。

【0029】比較例 3

ポリアクリル酸およびイミダゾールの配合量を表2のように変更した以外は実施例15と同様にして表面処理剤を調製した。これを実施例15と同様にアルミニウム板に塗装し、焼き付け乾燥した後、実施例15と同様にして評価を行った。

【0030】比較例 4

アクリル系樹脂、炭酸ジルコニウムモノウムおよびイミダゾールの配合量を表2のようにして表面処理剤を調製したところ、この配合物は使用前にゲル化した。

10 【0031】比較例 5および6

ポリアクリル酸および炭酸ジルコニウムモノウムの配合量、および皮膜付着量を表2のように変更した以外は実施例15と同様にして表面処理剤を調製した。これを実施例15と同様にアルミニウム板に塗装し、焼き付け乾燥した後、実施例15と同様にして評価を行った。

【0032】比較例 7

20 ジルコニウム化合物およびイミダゾール類等の孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物を使用せず、チタンフッ化水素のみを表2のようにポリアクリル酸と混合して表面処理剤を調製した。この表面処理剤の場合は、pHを3.5に調整してこれにアルミニウム板を5秒間浸漬したのち、80℃で2分間乾燥した。この上に実施例15と同様に上塗り塗装した。

【0033】比較例3~7の配合組成および評価結果を表2に示した。使用した表中の樹脂は次のものである：ポリアクリル酸：「ジュリマーAC-10L」(日本純薬社製)

アクリル系樹脂：「EM1220」(日本ペイント社製)

30 ウレタン系樹脂：「ボンタイターHUX-320」(旭電化社製)

オレフィン系樹脂：「PC-2200」(昭永化学社製)

エポキシ系樹脂：「ポリゾール8500」(昭和高分子社製)

ポリエステル系樹脂：「ベスレジンA-124G」(高松油脂社製)

【0034】

【表1】

	水性樹脂		イミダゾール化合物等 ³⁾		pH	皮膜付着量 (mg/m ²)	貯蔵安定性	キヤス試験結果 残存率(%)
	種類	g/l	種類	g/l				
1	ポリアクリル酸	5.0	イミダゾール	2.5	4.0	25	良好	98
2	"	180	"	15	2.8	1000	良好	95
3	"	0.7	"	0.15	4.5	65	良好	92
4	"	5.0	" ²⁾	2.5	4.0	27	良好	94
5	アルリル系樹脂	50	2-メチルイミダゾール	5	8.0	780	良好	91
6	ウレタン/オレフィン ¹⁾	10	4-メチルイミダゾール	2.5	8.4	156	良好	96
7	エポキシ樹脂	5	*1	5	8.5	78	良好	92
8	ポリエステル系	10	*2	5	8.2	156	良好	94
9	ポリアクリル酸	5.0	1-ビニルイミダゾール	2.5	4.0	25	良好	98
10	"	20	1,2,3-トリアジン	5.0	2.9	252	良好	95
11	"	50	1,2,3-トリアゾール	5.0	2.8	650	良好	95
12	"	20	グアニン	5.0	2.9	215	良好	96
13	"	10	グアニジン	2.5	3.5	156	良好	97
14	"	5.0	アセトアミジン	2.5	4.0	30	良好	98
比較例 1	ポリアクリル酸	5.0	イミダゾール	0.05	4.0	25	良好	43
比較例 2	アクリル系樹脂	5.0	"	0.05	8.0	25	良好	32

実施例

1) ポリウレタン系樹脂/ポリオレフィン系樹脂=1/1、

2) γ-アミノプロピルメトキシシランを3000ppm添加

3) 孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物

*1: 4-メチル-5-(ヒドロキシメチル)イミダゾール、 *2: 2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール

【表2】

	水性樹脂		Zr化合物		イミダゾール化合物等		pH	皮膜付着量 (mg/cm ²)	Zr付着量 (mg/cm ²)	貯蔵 安定性	キヤス試験結果 残存率(%)
	種類	g/l	種類	g/l ⁴	種類	g/l					
実施例	15	ポリアクリル酸	(CO ₂) ₂ ZrO(NH ₂) ₂	5.0	イミダゾール	2.5	8.0	25	6.5	良好	95
	16	"	"	0.2	"	15	7.2	1000	0.1	良好	90
	17	"	"	50	"	0.15	8.5	65	58	良好	92
	18	"	"	5.0	" ²⁾	2.5	8.2	27	6.5	良好	98
	19	アクリル系樹脂	"	10	2-メチルイミダゾール	5	7.6	780	10	良好	94
	20	エポキシ系 ¹⁾	(NH ₄) ₂ ZrF ₆	5.0	4-メチルイミダゾール	2.5	8.5	156	6.8	良好	90
	21	エポキシ系	"	5.0	*1	5	8.6	78	6.7	良好	85
	22	ポリエステル系	"	5.0	*2	5	8.3	156	6.8	良好	92
	23	ポリアクリル酸	H ₂ ZrF ₆	2.5	*3	2.5	3.2	25	4.5	良好	94
	24	"	(CO ₂) ₂ ZrO(NH ₂) ₂	5.0	1-ビニルイミダゾール	2.5	8.0	31	6.5	良好	98
比較例	25	"	"	10	1,2,3-トリメチルイミダゾール	5.0	7.5	260	10	良好	96
	26	"	"	5.0	1,2,3-トリメチルイミダゾール	5.0	7.3	650	6.8	良好	94
	27	"	"	5.0	グアニン	5.0	7.5	220	6.7	良好	96
	28	"	"	5.0	グアニジン	2.5	8.0	160	6.6	良好	98
	29	"	"	5.0	アセトアミジン	2.5	8.0	35	6.5	良好	94
	3	ポリアクリル酸	(CO ₂) ₂ ZrO(NH ₂) ₂	1.6	イミダゾール	0.05	8.0	25	6.3	良好	45
	4	"	"	250	"	2.5	7.1	-	-	ゲル化	-
	5	"	"	0.3	"	2.5	8.3	10	6.5	良好	48
	6	"	"	1.6	"	2.5	8.0	6.2	0.05	良好	27
	7	"	H ₂ TiF ₆	1.6	-	0	3.5	25	3.2 ³⁾	良好	43

1) ポリウレタン系樹脂/ポリオレフィン系樹脂=1/1、 2) アミノプロピルメチルジシランを3000ppm添加

3) チタン付着量 4) ジリコニウムイオンとしての含有量

*1: 4-メチル-5-(ヒドロキシメチル)イミダゾール、 *2: 2-アミノ-4, 5-ジシアノイミダゾール、 *3: イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸

Zr付着量: 蛍光X線により測定

【0036】

【発明の効果】本発明の金属用表面処理剤は、クロムを全く含有しないものであって、且つ従来のノンクロム処理剤よりも優れた塗装後の金属の耐食性および塗装密着

性を有する。特にアルミニウムおよびアルミニウム合金、例えばアルミニウムブラインドの塗装下地処理剤として好適である。